

PCT/JP 01/02844
31.05.01

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 15 JUN 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 4月 4日

REC'D 15 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-102795

出 願 人
Applicant(s):

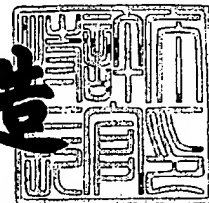
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3042366

【書類名】 特許願
【整理番号】 P00DC021
【提出日】 平成12年 4月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 38/00
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1367-21

【氏名】 嶋村 真美

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区高田 720

【氏名】 平井 成尚

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 500

【氏名】 渡邊 仁志

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 小川 大介

【代理人】

【識別番号】 100101362

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特2000-102795

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

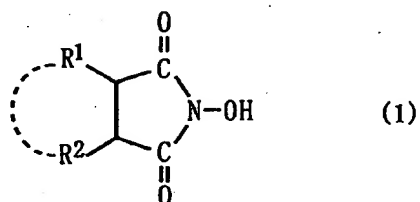
【書類名】 明細書

【発明の名称】 イミド系触媒の再生方法及びイミド系触媒を用いた製造プロセス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

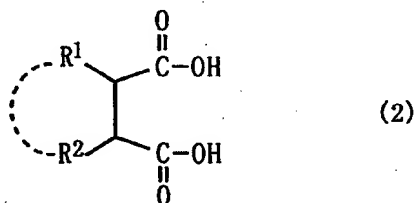
【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式中に示されるN-ヒドロキシ環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表されるイミド系触媒を反応に用いて変質した触媒から前記イミド系触媒を再生する方法であって、前記変質した触媒を加水分解処理して、下記式(2)

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じ)

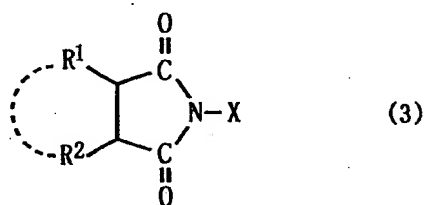
で表されるジカルボン酸又はその塩に変換し、次いで、前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体に、(i) ヒドロキシルアミンを反

応させるか、又は (ii) O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、前記イミド系触媒を再生するイミド系触媒の再生方法。

【請求項2】 式(1)における R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成しているイミド系触媒を再生する請求項1記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項3】 変質した触媒が、下記式(3)

【化3】

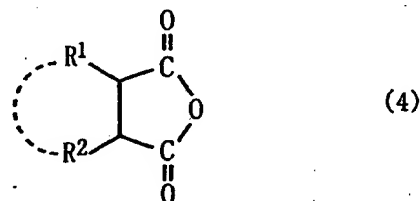


(式中、Xは水素原子又は-OYを示し、前記Yは有機基を示す。 R^1 及び R^2 は前記に同じ)

で表される化合物又はその開環誘導体である請求項1記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項4】 式(2)で表されるジカルボン酸の反応性誘導体が、下記式(4)

【化4】

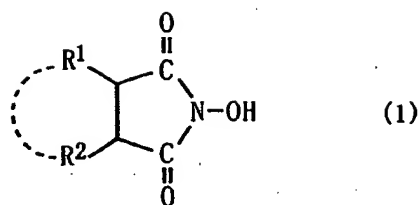


(式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じ)

で表される環状酸無水物である請求項1記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項5】 下記式(1)

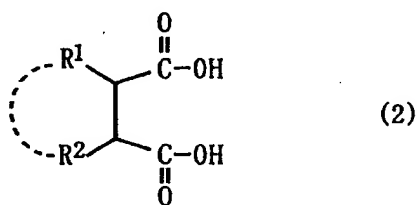
【化5】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式中に示されるN-ヒドロキシ環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表されるイミド系触媒の存在下で有機基質を反応に付す反応工程、反応工程において生成した反応生成物と触媒とを分離する分離工程、反応工程において変質した触媒を加水分解処理して、下記式(2)

【化6】



(式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じ)

で表されるジカルボン酸又はその塩に変換し、次いで、前記ジカルボン酸又はその塩、又は前記ジカルボン酸の反応性誘導体に、(i) ヒドロキシルアミンを反応させるか、又は(ii) O-置換ヒドロキシルアミンを反応させた後、酸で処理して、前記イミド系触媒を再生する触媒再生工程、及び再生したイミド系触媒を反応工程にリサイクルするリサイクル工程を含む有機化合物の製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応などに用いられるイミド系触媒の再生方法、及び前記イミド系触媒を用いた有機化合物の製造プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】

N-ヒドロキシフタルイミド等のイミド系触媒は、分子状酸素による酸化、カルボキシル化、ニトロ化、スルホン化、アシル化、ラジカルカップリング反応などの諸反応を温和な条件下で円滑に進行させる触媒として注目されている。

【0003】

例えば、特開平8-38909号公報及び特開平9-327626号公報には、イミド系触媒の存在下、炭化水素やアルコールなどの基質を分子状酸素で酸化して、対応するアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸などを製造する方法が開示されている。特開平9-278675号公報には、前記イミド系触媒を用いた共役化合物の酸化方法が開示されている。特開平10-316610号公報には、前記イミド系触媒の存在下、エーテル類を酸化すると、エステル、酸無水物、ラクトン等が生成することが記載されている。WO99/50204には、前記イミド系触媒及び共酸化剤の存在下、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物を分子状酸素により酸化して対応するエポキシドを製造する方法、及び前記イミド系触媒及び共酸化剤の存在下、ケトン分子を分子状酸素で酸化して対応するエステル又はラクトンを製造する方法が記載されている。

【0004】

また、特開平11-239730号公報には、イミド系触媒の存在下、基質を窒素酸化物と反応させて対応するニトロ化合物を得る方法、及び前記触媒の存在下、基質を一酸化炭素及び酸素と反応させて対応するカルボン酸を製造する方法が開示されている。WO99/41219には、イミド系触媒の存在下、基質を酸素及びピアセチルなどの1,2-ジカルボニル化合物等と反応させると、温和な条件下でアシル化反応が進行することが記載されている。日本化学会1999年春季年会予稿集には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、 α 、 β -不飽

和エステルとアルコールと酸素とを反応させると、ラジカルカップリング反応が進行して、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが良好な収率で生成することが報告されている。また、同予稿集には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、アダマンタンなどの炭化水素類を酸素及び二酸化硫黄と反応させると、対応するスルホン酸が生成することが報告されている。

【0005】

このように、イミド系触媒は酸化反応を初めとする広範な有機合成反応の触媒として極めて有用であるが、該触媒（特に、N-ヒドロキシイミド化合物）を反応に用いると、反応の経過とともに、前記イミド系触媒が、対応するN-無置換イミド化合物や、窒素原子に隣接する酸素原子に基質が結合したN-置換オキシイミド化合物（例えば、N-アルコキシイミド化合物など）などに変化し、触媒活性が大きく低下する。そのため、反応に用いた触媒をそのまま反応系にリサイクルしても、所望の反応成績を得ることができない。

【0006】

特開平11-188265号公報には、このようにして変質（失活）した触媒を元の形に再生する方法として、失活した触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理する方法が開示されている。しかし、この方法は、イミド系触媒の再生収率の点で必ずしも十分満足できるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、変質したイミド系触媒を簡易に且つ収率よく再生できる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、イミド系触媒を用いた効率的且つ経済的な有機化合物の製造プロセスを提供することにある。

【0008】

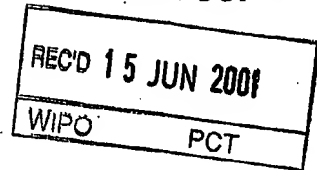
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、反応に用いて変質したイミド系触媒を加水分解処理してジカルボン酸又はその塩とし、必要に応じて酸無水物などの反応性誘導体とした後、ヒドロキシルアミンなどを反応させ

PCT/JP01/02844

31.05.01

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 4月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-102796

出 願 人
Applicant(s):

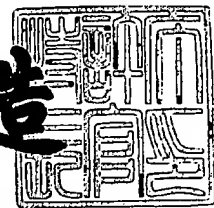
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3042369

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00DC022

【提出日】 平成12年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 38/00

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1367-21

 【氏名】 嶋村 真美

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区高田 720

 【氏名】 平井 成尚

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 500

 【氏名】 渡邊 仁志

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

 【代表者】 小川 大介

【代理人】

 【識別番号】 100101362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 後藤 幸久

 【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053718

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特2000-102796

【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

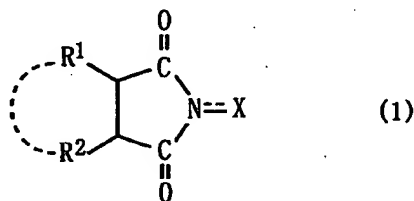
【書類名】 明細書

【発明の名称】 反応生成物と触媒との分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物から、反応生成物と前記イミド化合物触媒又はその変質体とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物触媒又はその変質体を水性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法。

【化1】

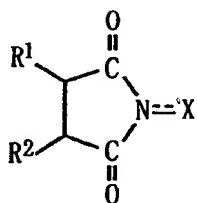


(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

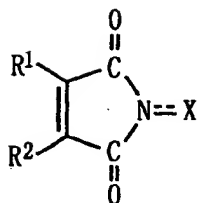
【請求項2】 一般式(1)で表されるイミド化合物において、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成する請求項1記載の分離方法。

【請求項3】 一般式(1)で表されるイミド化合物が、下記式(1a)～(1f)で表される化合物である請求項1記載の分離方法。

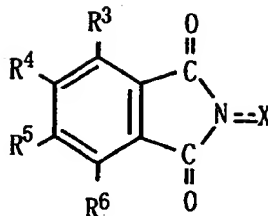
【化2】



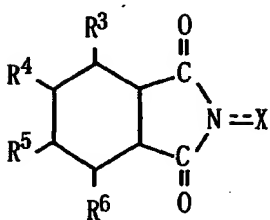
(1a)



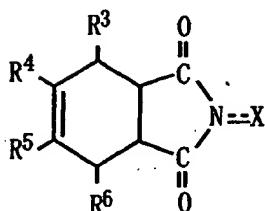
(1b)



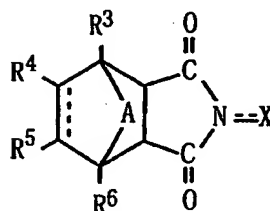
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 、Xは前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

【請求項4】 反応生成物が、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エポキシ化合物、エステル類、酸無水物、ラクトン類、アセタール類、エーテル類、スルフィド類、アミド類、ラクタム類、シッフ塩基類、オキシム類、ニトロ化合物、有機硫黄酸類及び炭化水素類から選択された少なくとも一種である請求項1記載の分離方法。

【請求項5】 非水溶性溶媒が、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物、ニトリル類及びエーテル類から選択された少なくとも一種である請求項1記載の分離方法。

【請求項6】 水性溶媒が水である請求項1記載の分離方法。

【請求項7】 水性溶媒として塩基を含有する水性溶媒を用いる請求項1記

載の分離方法。

【請求項 8】 一般式 (1) で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物に、塩基を含有する水性溶媒を添加して加水分解処理した後、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物触媒又はその変質体を水性溶媒層にそれぞれ分配する請求項 1 記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒として用いた反応混合物より、反応生成物と前記イミド化合物触媒及び／又はその変質体とを分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

N-ヒドロキシフタルイミド等のイミド化合物触媒は、分子状酸素による酸化、カルボキシル化、ニトロ化、スルホン化、アシル化、ラジカルカップリング反応などの諸反応を温和な条件下で円滑に進行させる触媒として注目されている。

【0003】

例えば、特開平 8-38909 号公報及び特開平 9-327626 号公報には、イミド化合物触媒の存在下、炭化水素やアルコールなどの基質を分子状酸素で酸化して、対応するアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸などを製造する方法が開示されている。特開平 9-278675 号公報には、前記イミド化合物触媒を用いた共役化合物の酸化方法が開示されている。特開平 10-316610 号公報には、前記イミド化合物触媒の存在下、エーテル類を酸化すると、エステル、酸無水物、ラクトン等が生成することが記載されている。WO99/50204 には、前記イミド化合物触媒及び共酸化剤の存在下、非芳香族性のエチレン結合を有する化合物を分子状酸素により酸化して対応するエポキシドを製造する方法、及び前記イミド化合物触媒及び共酸化剤の存在下、ケトン分子を分子状酸素で酸化して対応するエステル又はラクトンを製造する方法が記載されている。

【0004】

また、特開平11-239730号公報には、イミド化合物触媒の存在下、基質を窒素酸化物と反応させて対応するニトロ化合物を得る方法、及び前記触媒の存在下、基質を一酸化炭素及び酸素と反応させて対応するカルボン酸を製造する方法が開示されている。WO99/41219には、イミド化合物触媒の存在下、基質を酸素及びピアセチルなどの1, 2-ジカルボニル化合物等と反応させると、温和な条件下でアシル化反応が進行することが記載されている。日本化学会1999年春季年会予稿集には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、 α , β -不飽和エステルとアルコールと酸素とを反応させると、ラジカルカップリング反応が進行して、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが良好な収率で生成することが報告されている。また、同予稿集には、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、アダマンタンなどの炭化水素類を酸素及び二酸化硫黄と反応させると、対応するスルホン酸が生成することが報告されている。

【0005】

このように、イミド化合物触媒は酸化反応を初めとする広範な有機合成反応の触媒として極めて有用であるが、反応終了後における反応生成物と前記イミド化合物触媒との分離方法については、従来、報告された例は少ない。例えば、特開平10-114702号公報には、イミド化合物触媒を用いて得られた酸化反応混合物から反応生成物と触媒とを分離するに際し、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、酸化反応生成物を水性溶媒層に、酸化触媒を非水溶性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法が開示されている。しかし、この方法は、水溶性の酸化反応生成物と非水溶性の触媒との分離については有効な手段となりうるが、非水溶性の反応生成物と非水溶性の触媒との分離、及び非水溶性の反応生成物と水溶性の触媒との分離は極めて困難である。

【0006】

また、前記イミド化合物触媒は、反応に用いると、その反応条件等により一部変質する場合がある。この触媒の変質体（分解生成物等）は、反応生成物の製品中に混入すると該製品の品質を低下させる恐れがあるが、従来、このような変質体の分離方法は知られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒とし炭化水素類などを基質として用いた反応混合物から、反応生成物と触媒及び／又は該触媒の変質体とを簡単な操作で分離できる方法を提供することにある。

【0008】

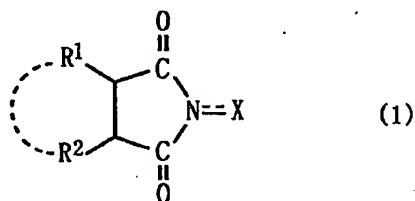
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒として用いた反応混合物から、反応生成物と触媒及び／又は該触媒の変質体とを分離するに際し、少なくとも水を含む水性溶媒と非水溶性溶媒とを抽出溶媒として用い、反応生成物を非水溶性溶媒層へ、イミド化合物触媒及び／又はその変質体（以下、「変質触媒」と称することがある）を水性溶媒層へ移行させることにより、両者を効率よく分離できることを見だし、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、一般式（1）で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物から、反応生成物と前記イミド化合物触媒又はその変質体とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物触媒又はその変質体を水性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法を提供する。

【化3】



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキ

シル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

【0010】

前記イミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシフタルイミド等のN-ヒドロキシイミド化合物などが挙げられる。反応生成物として、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エポキシ化合物、エステル類、酸無水物、ラクトン類、アセタール類、エーテル類、スルフィド類、アミド類、ラクタム類、シッフ塩基類、オキシム類、ニトロ化合物、有機硫黄酸類、炭化水素類などが挙げられる。

また、前記少なくとも水を含む水性溶媒（以下、「親水性溶媒」又は単に「水性溶媒」と称する場合がある）として、水などが使用でき、非水性溶媒（以下、「疎水性溶媒」又は「疎水性有機溶媒」と称する場合がある）として、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物、ニトリル類、エーテル類等が使用できる。前記水性溶媒として塩基を含有する水性溶媒を使用してよい。

【0011】

また、前記分離方法において、一般式(1)で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物に、塩基を含有する水性溶媒を添加して加水分解処理した後、反応生成物を非水性溶媒層に、イミド化合物触媒又はその変質体を水性溶媒層にそれぞれ分配してもよい。

なお、本発明において、「イミド化合物触媒又はその変質体」とは、イミド化合物触媒及びその変質体のうち少なくとも一方であることを意味し、両方の場合も含まれる。

【0012】

【発明の実施の形態】

[イミド化合物]

前記一般式(1)で表されるイミド化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0013】

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0014】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度、好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0015】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~6程度のアシル基が例示できる。

【0016】

前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記一般式(1)において、 R^1 および R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は

非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族性環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

前記一般式（1）において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

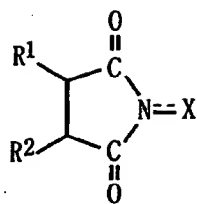
【0017】

前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（1）中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。例えば、 R^1 又は R^2 が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。一般式（1）で表されるイミド化合物は反応において一種又は二種以上使用できる。

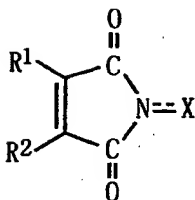
【0018】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

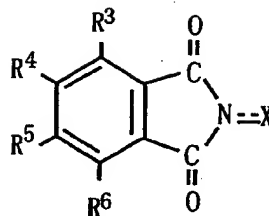
【化4】



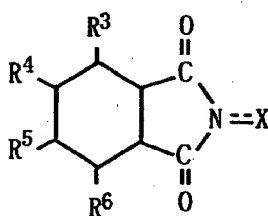
(1a)



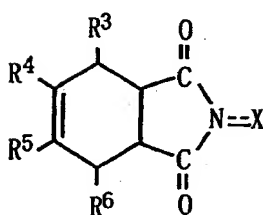
(1b)



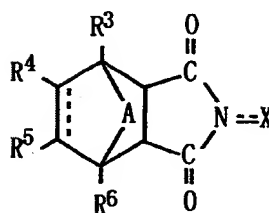
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 、Xは前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

【0019】

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カル

ボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

【0020】

式(1)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

【0021】

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレントトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0022】

好ましいイミド化合物としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミドなど)、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレントトラカルボン酸イミドなど)などが挙げられる。

【0023】

なお、反応生成物と触媒との分離という点では、前記イミド化合物のうち、水性溶媒に対して親和性又は溶出性の高いイミド化合物（N-ヒドロキシイミド化合物等）、例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物が好ましいが、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物（N-ヒドロキシイミド化合物等）であっても、抽出溶媒を選択することにより効率よく分離可能であり、しかも後述するように、加水分解により水溶性で且つ容易にイミド化合物に再生可能な化合物に変換できるため、触媒として好適に使用できる。

【0024】

〔助触媒〕

前記イミド化合物は助触媒とともに使用することもできる。助触媒としては、例えば、遷移金属や周期表13族元素を含む化合物（例えば、酸化物、水素化物、窒化物、酸素酸又はその塩、酸素酸エステル、ヘテロポリ酸又はその塩、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体など）などが使用できる。助触媒は一種又は二種以上組合わせて使用できる。

【0025】

前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素）、4族元素（チタンTi、ジルコニウムZrなど）、5族元素（バナジウムV、ニオブNbなど）、6族元素（クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど）、7族元素（マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRuなど）、9族元素（コバルトCo、ロジウムRhなど）、10族元素（ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、11族元素（銅Cuなど）などが挙げられる。好ましい元素には、Ce、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Cuなどが含まれる。周期表13族元素には、ホウ素B、アルミニウムAlなどが含まれる。

【0026】

[基質及び反応生成物]

本発明において、反応に供する原料（基質）として用いられる化合物には、前記イミド化合物触媒の存在下で、分子状酸素による酸化、カルボキシル化、ニトロ化、スルホン化、アシル化、ラジカルカップリング等の反応が可能な部位を有する種々の化合物が含まれる（前記従来の技術の項に示した文献参照）。これらの化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用される。

【0027】

基質の代表的な例として、例えば、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、複素環化合物、チオール類、スルフィド類、アミド類などが挙げられる。なかでも好ましい基質には、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類などが含まれる。

【0028】

炭化水素類としては、例えば、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和脂環式炭化水素類、完全又は部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合環式炭化水素類、第三級炭素原子（メチン炭素）を含む橋かけ環式炭化水素類、芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素類などが挙げられる。

【0029】

飽和又は不飽和脂肪族炭化水素類としては、例えば、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカンなどの C_{4-20} 飽和炭化水素；2-ブテン、イソブテンなどの C_{4-20} オレフィン炭化水素；ブタジエン（1, 3-ブタジエン）、イソプレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）などの共役ジエン類などの直鎖及び分枝状の脂肪族炭化水素（好ましくは、イソブタンなどの分枝状飽和炭化水素、イソブテンなどの分枝状不飽和炭化水素、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類など）などが例示される。

【0030】

飽和又は不飽和脂環式炭化水素類には、例えば、シクロアルカン類（例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シク

ロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロオクタデカン、シクロエイコサン、シクロドコサン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタンなど)、環状オレフィン類(例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセンなど)、シクロアルカジエン類(例えば、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエンなどのシクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエンなどのシクロオクタジエンなど)、シクロアルカトリエン類(例えば、シクロオクタトリエンなど)、シクロアルカテトラエン類(例えば、シクロオクタテトラエンなど)などが挙げられる。好ましい脂環式炭化水素類には、3~30員環、好ましくは3~25員環、特に3~20員環(例えば5~20員環、とりわけ5~16員環)程度の脂環式炭化水素類が含まれる。

【0031】

縮合多環式炭化水素類又は橋かけ環式炭化水素類などの多環式炭化水素類には、少なくとも一つのメチリジン基(すなわち、メチン炭素-水素結合-CH<)を橋頭位及び/又は接合位(環と環との接合位)に有する化合物が含まれる。完全又は部分水素添加縮合多環式炭化水素などの非芳香族性環を含む縮合多環式炭化水素類には、例えば、アセナフテン、フルオレン、テトラリン、インデン、インダン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロフェナレン、パーヒドロアセナフチレン、デカリン、ヘキサヒドロインダンなどが挙げられ、5~8員環(特に5又は6員環)が縮合している場合が多い。

【0032】

橋かけ環式炭化水素類には、例えば、二環式炭化水素(例えば、ピナン、ピネン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ビスクロ[3.2.1]オクタン、ビスクロ[4.3.2]ウンデカンなど)、三環式炭化水素(例えば、アダマントラン、エキソトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、エンドトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンなど)、四環式炭化水素(例えば、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンなど)などの他、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなどのジエンの二量体、これらの二量体の水素添加物(

例えば、ジシクロヘキサン、ジシクロペンタンなど）およびこれらの誘導体やテルペン類（例えば、単環式モノテルペン、二環式モノテルペン、単環式セスキテルペン、二環式セスキテルペン、三環式セスキテルペン、ジテルペン、トリテルペン、テトラテルペン、ポリテルペン及びこれらの誘導体など）などが挙げられる。橋かけ環式炭化水素類としては、環を構成する炭素数が7～16程度（特に炭素数6～14程度）の二環式ないし四環式炭化水素（例えば、ピナン、ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタンなど）を用いる場合が多い。

【0033】

芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素類は、少なくとも一つのメチル基又はメチレン基が芳香族性環に置換した化合物であればよく、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。このような化合物として、例えば、トルエン、（*o*-, *m*-, *p*-）キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、デュレン、4-*tert*-ブチル-1-メチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、*o*-, *m*-又は*p*-エチルトルエン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、1-メチルアントラセン、2-メチルアントラセン、9-メチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなどが挙げられる。これらのなかでも、メチル基の置換数が、分子中1～4個程度のC₆₋₁₀芳香族炭化水素などが特に好ましい。

【0034】

前記炭化水素類は、その炭化水素の種類に応じて、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環式基、オキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基などが置換していてもよい。

【0035】

好ましい炭化水素類には、（1）共役ジエン類（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）（2）不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物（

例えば、2-ブテンなどの C_{4-20} オレフィン炭化水素など)、(3)脂環式炭化水素(例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの5~16員環のシクロアルカン、シクロヘキセンなどの5~16員環のシクロアルケンなど)、(4)非芳香族性環(例えば、シクロアルカン環又は複素環)を含む縮合環式化合物(例えば、デカリン、テトラリン、フルオレンなど)、(5)第三級炭素原子(メチン炭素)を含む橋かけ環式炭化水素(例えば、アダマンタン、ノルボルネンなど)、(6)芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素(例えば、トルエン、(o-, m-, p-)キシレン、p-t-ブチルトルエンなどの1~4個のメチル基を有する C_{6-10} 芳香族炭化水素;ジフェニルメタンなどのメチレン基が芳香環に結合した芳香族炭化水素等)などが含まれる。

【0036】

前記炭化水素類を、前記イミド化合物触媒の存在下、酸素で酸化することにより、対応するアルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エポキシ化合物、ラクトン、酸無水物、アセタール類、エステル類などの酸化物が生成する。例えば、共役ジエン類の酸化により、対応するアルケンジオール類が生成する。例えば、ブタジエンの酸化により生成する酸化物はブテンジオール類(2-ブテン-1, 4-ジオール又は1-ブテン-3, 4-ジオールのシス体又はトランス体)であり、特にヒドロキシル基の位置は制限されない。不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物を酸化すると、該不飽和結合に隣接する部位が酸化される。脂環式炭化水素を酸化すると、環にヒドロキシル基又はオキシ基が導入され、条件によっては環が酸化的に開裂してジカルボン酸などが生成する。非芳香族性環を含む縮合環式化合物を酸化すると、該非芳香族性環にヒドロキシル基又はオキシ基が導入され、条件によっては環が開裂してジカルボン酸などが生成する。第三級炭素原子(メチン炭素)を含む橋かけ環式炭化水素を酸化すると該第三級炭素原子(橋頭位など)にヒドロキシル基が導入されたり、反応条件により、その隣接位にオキシ基が導入される。芳香族性環にメチル基又はメチレン基が結合した芳香族炭化水素を酸化すると、該メチル基又はメチレン基が酸化され、条件により、対応するアルコール、アルデヒド、ケトン又はカルボン酸が生成する。

【0037】

また、前記炭化水素類を前記イミド化合物触媒の存在下、酸素及び一酸化炭素、窒素酸化物(NO 、 NO_2 、 N_2O_3 など)、硫黄酸化物(SO_2 など)、1, 2-ジカルボニル化合物、又はラジカル的な炭素-炭素結合形成反応の可能な化合物と反応させることにより、それぞれ、対応するカルボン酸、ニトロ化合物、有機硫黄酸(スルホン酸など)、アシル化反応生成物(アルデヒド、ケトン)又は炭素-炭素結合形成反応生成物若しくはその誘導体(例えば、酸化体、ラクトン等の環化体など)が生成する。例えば、第三級炭素原子(メチン炭素)を含む橋かけ環式炭化水素を、前記イミド化合物触媒の存在下、酸素及び一酸化炭素、窒素酸化物(NO 、 NO_2 、 N_2O_3 など)、硫黄酸化物(SO_2 など)、1, 2-ジカルボニル化合物、又はラジカル的な炭素-炭素結合形成反応の可能な化合物と反応させると、前記第三級炭素原子に、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基、アシル基、炭化水素基等が導入された化合物又はその誘導体が生成する。

【0038】

基質としてのアルコール類には、前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族一価アルコール類、脂肪族多価アルコール類、脂環式一価アルコール類、脂環式多価アルコール類又は芳香族アルコール類などが含まれる。

【0039】

脂肪族一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ミリスチルアルコール、1-ヘキサデカノールなどの C_{1-20} 飽和脂肪族アルコール；アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シトロネロール、ゲラニオールなどの不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。脂肪族多価アルコール類には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ピナコール、グリセリンなどが挙げられる。脂環式一価アルコール類には、例

えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロウンデカノール、シクロドデカノール、シクロテトラデカノール、シクロエイコサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロオクテン-1-オール、シクロゲラニオール、ボルネオール、メントールなどの5～30員環の脂肪式一価アルコールなどが挙げられる。好ましい脂環式一価アルコール類には、5～30員環、好ましくは5～25員環、特に5～20員環（例えば、5～16員環）の化合物が含まれる。脂環式多価アルコール類には、例えば、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオールなどが挙げられ、芳香族アルコール類には、例えば、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどが挙げられる。

【0040】

これらのアルコールのうち第一級又は第二級アルコールが好ましく、脂肪族アルコール、脂環式アルコール及び芳香族アルコールの何れであってもよい。

【0041】

好ましいアルコール類には、(1) 不飽和結合に隣接する部位にヒドロキシル基を有する化合物（例えば、アリルアルコール、ベンジルアルコール、ベンズヒドロールなどの不飽和脂肪族アルコールや芳香族アルコールなど）、(2) 脂環式アルコール（例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのC₅₋₁₆シクロアルカノールなど）、(3) 第三級炭素原子（メチン炭素）を有する脂環式アルコール（例えば、ボルネオールなど）などが含まれる。

【0042】

これらのアルコール類を、前記イミド化合物触媒の存在下、酸素で酸化することにより、対応するアルデヒド類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、脂環式アルコール類は、酸化の程度に応じて、対応する脂環式ケトン類又は多価カルボン酸が生成する。例えば、2-メチルシクロヘキサノールの酸化により、2-メチルシクロヘキサノン、さらには、2-メチルアジピン酸が生成する。

【0043】

基質としてのアルデヒド類には、前記炭化水素類のアルデヒド誘導体が含まれ、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサナール、オクタナール、ノナナールなどの C_{1-20} 飽和脂肪族アルデヒド；アクロレイン、ゲラニアル、シトロネラルなどの不飽和脂肪族アルデヒド；グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、スベリンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド類などの他、例えば、ベンズアルデヒド、オキシベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サルチルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフチルアルデヒド、バニリン（バニルアルデヒド）、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；ホルミルシクロヘキサンなどの脂環式アルデヒド；ニコチンアルデヒド、フルフラールなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

【0044】

アルデヒド類を、前記イミド化合物触媒の存在下、酸素で酸化すると、対応するカルボン酸が生成する。例えば、アジピンアルデヒドの酸化により、アジピンが生成する。

【0045】

基質として用いるケトン類には、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、脂肪族ケトン類、脂環式ケトン類、芳香族ケトン類、複素環ケトン類などが含まれる。脂肪族ケトン類には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ピナコロンなどの C_{2-20} 脂肪族ケトンなどが含まれる。脂環式ケトン類には、例えば、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノン、シクロテトラデカノン、シクロオクタデカノン、シクロエイコサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2-エチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、シクロヘキサンジオン、シクロペンテノン、シクロヘキセノン、シクロオクテノ

ン、シクロデセノン、メントン、カンファーなどの4～30員環の脂環族ケトン（環状ケトン）などが含まれる。好ましい脂環族ケトン類には、5～20員環、特に5～16員環の化合物が含まれる。芳香族ケトン類としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、1-ナフタレノンなどが挙げられる。複素環ケトン類としては、例えば、インデン-1-オン、1, 2, 3-インダントリオン、フルオレン-9-オン、4-ピラノンなどの複素環ケトンなどが挙げられる。

【0046】

ケトン類を前記イミド化合物触媒の存在下で酸素酸化すると、対応するカルボン酸が生成する。例えば、ジエチルケトンの酸化により、酢酸とプロピオン酸が生成し、シクロオクタノンの酸化により、スベリン酸が生成する。

【0047】

基質として用いるアミン類としては、第一級又は第二級アミンが好ましく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン類；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン類；ベンジルアミン、トルイジンなどの芳香族アミン類などが例示される。アミン類を前記イミド化合物触媒の存在下で酸化すると、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。

【0048】

基質として用いる複素環化合物としては、(a) 非芳香族性複素環化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素（例えば、ピラン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、キサントエン、クロマン、イソクロマンなど）、及び非芳香族性複素環にアルキル基（例えば、メチル、エチル基などの炭素数1～6程度のアルキル基など）が置換している、前記非芳香族性複素環化合物又は非芳香族性複素環を含む縮合環式炭化水素、(b) 芳香族性複素環を有し、且つ芳香族性複素環の隣接位にメチル基またはメチレン基を有する複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、2, 5-ジメチルフラ

ン、2-メチルチオフエン、2, 5-ジメチルチオフエン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、3-エチルピリジン、2-メチルキノリンなどの、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された1~3個のヘテロ原子を含む芳香族性複素環に炭素数1~6程度のアルキル基が置換している複素環化合物など) などが例示される。

【0049】

これらの複素環化合物の酸化により、対応するアルコール類、ケトン類又はカルボン酸類が生成する。例えば、前記複素環化合物(a)を酸化すると、非芳香族性複素環において、ヘテロ原子(例えば、酸素、硫黄又は窒素原子など)の隣接位のメチレン基がカルボニル基に変換され、対応するカルボニル基を有する化合物が生成する。また、前記複素環化合物(b)を酸化すると、芳香族性複素環の隣接位にメチル基を有する化合物からは、対応する複素環アルデヒド又は複素環カルボン酸が生成し、芳香族性複素環の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、対応する複素環ケトンが生成する。

【0050】

基質として用いるチオール類としては、例えば、エタンチオール、フェニルメタンチオールなどが挙げられ、スルフィド類としては、例えば、ジエチルスルフィド、メチルプロピルスルフィド、ジフェニルスルフィドなどが挙げられる。また、アミド類には、例えば、ホルムアミド、アセトアミドなどが含まれる。

【0051】

上記反応生成物のうち、好ましい化合物には、非水溶性溶媒に対して親和性又は溶出性を有する化合物、例えば、それぞれ炭素数5~30程度、好ましくは6~30程度の、アルコール類[例えば、脂肪族アルコール類(特に、一価アルコール類)、脂環式モノオール類、脂環式ジオール類など]、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類[例えば、脂肪族モノカルボン酸類、脂環式モノカルボン酸類、芳香族モノカルボン酸類や芳香族ジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類、複素環カルボン酸類など]、エポキシ化合物、エステル類、酸無水物、ラクトン類、アセタール類、エーテル類、スルフィド類、アミド類、ラクタム類、シッフ塩基類、オキシム類、ニトロ化合物、有機硫黄酸類、炭化水素類などが含まれる。

【0052】

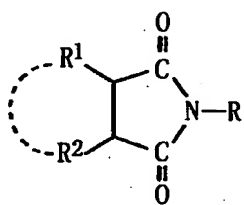
なお、前記一般式(1)で表されるイミド化合物を用いる反応では、比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、イミド化合物や反応剤、基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは40～200℃程度であり、通常、40～150℃(例えば、50～100℃)程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができる。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。

【0053】

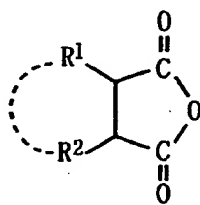
[変質触媒]

前記イミド化合物触媒は、反応に用いると、反応の種類や反応条件などにより、一部又は全部が変質する場合がある。こうして生成する変質触媒の代表的な例として、下記式(2)で表されるN-置換又は無置換環状イミド化合物、及び式(3)で表される環状酸無水物、及びこれらの開環誘導体などが挙げられる。

【化5】



(2)



(3)

(式中、Rは水素原子又は置換オキシ基を示す。R¹、R²は前記に同じ)

【0054】

上記式(2)中、Rにおける置換オキシ基としては、例えば、基質として用いた炭化水素に対応する炭化水素基置換オキシ基などが挙げられる。例えば、シクロヘキサンを基質として酸化した場合には、Rがシクロヘキシルオキシ基である式(2)の化合物が生成しうる。

【0055】

また、前記イミド化合物触媒として、例えばN-ヒドロキシフタルイミドを用いた場合には、反応中に、フタルイミド（式（2）においてRが水素原子である化合物）、基質に対応するN-置換オキシフタルイミド（式（2）においてRが置換オキシ基である化合物）、無水フタル酸（式（3）の化合物）、及びこれらの開環誘導体が生成しうる。

【0056】

[少なくとも水を含む水性溶媒]

本発明では、反応生成物と前記イミド化合物触媒又は変質触媒とを分離するに際し、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて抽出操作を行い、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物触媒又は変質触媒を水性溶媒層にそれぞれ分配する。

【0057】

少なくとも水を含む水性溶媒としては、水を主成分とする水性溶媒が使用できる。この水性溶媒には、水と他の水溶性有機溶媒（例えば、メタノールなどのC₁₋₃アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサン又はテトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸などの低級脂肪族カルボン酸など）との混合溶媒などが含まれる。混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水に対して、例えば、0～60重量%（通常0～25重量%）程度である。好ましい水性溶媒として、水が挙げられる。

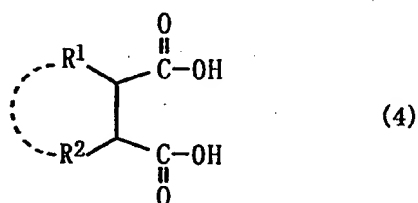
【0058】

なお、水性溶媒として塩基を含有する水性溶媒を用いると、イミド化合物触媒及び変質触媒のうち酸性の化合物、例えば、式（1）で表されるイミド化合物のうちXがヒドロキシル基である化合物、式（2）で表される化合物のうちRが水素原子である化合物などに対応する塩を形成して、水性溶媒層に効率よく移行する。例えば、イミド化合物触媒としてN-ヒドロキシフタルイミドを反応に使用した場合には、反応後の抽出操作の際、前記水性溶媒として塩基を含む水性溶媒を用いると、残存するN-ヒドロキシフタルイミド、及びN-ヒドロキシフタルイミドの変質体であるフタルイミドは、それぞれ対応する塩を形成し、水性溶媒層に移行する。

【0059】

また、反応混合液に少なくとも塩基を含有する水性溶媒を添加して、例えば加熱により加水分解処理した後、分液させると、残存する式(1)で表されるイミド化合物、該イミド化合物の変質体である式(2)及び式(3)で表される化合物並びにこれらの開環誘導体は、下記式(4)で表されるジカルボン酸の塩に変換されうる。

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 は前記に同じ)

【0060】

そのため、反応に用いた触媒を前記ジカルボン酸の塩の形で、極めて効率よく水性溶媒層に移行させることができる。例えば、イミド化合物触媒としてN-ヒドロキシフタルイミドを反応に使用した場合には、反応後の抽出操作に際し、塩基を含む水性溶媒を用い、加水分解処理を施すと、N-ヒドロキシフタルイミドやその変質体のほとんどがフタル酸の塩に変換され、水性溶媒層に移行する。なお、本発明においては、このような水性溶媒による加水分解処理も抽出操作の内に含めるものとする。

【0061】

上記塩基としては無機塩基又は有機塩基を使用できる。無機塩基には、例えば、アンモニア；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが含まれる。有機塩基には、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミンなどの脂

肪族アミン、N、N-ジメチルアニリンなどの芳香族アミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンなどの環状アミン等のアミン類；ピリジンなどの塩基性含窒素複素環化合物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドなどが含まれる。

【0062】

〔非水溶性溶媒〕

抽出に用いる非水溶性溶媒としては、前記水性溶媒に対して分液可能であればよく、例えば、炭化水素類（例えば、脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など）、アルコール類、ケトン類、エステル類、ニトロ化合物、ニトリル類、エーテル類、これらの混合溶媒などが挙げられ、反応生成物又は触媒の種類などに応じて適当に選択できる。これらの疎水性溶媒は、反応終了後に反応混合物に添加してもよく、反応溶媒として用いてもよい。疎水性溶媒を反応溶媒として用いた場合、反応後は、水性溶媒に対する分液溶媒として用いることができる。また、基質として疎水性基質（例えば、炭化水素類、ケトン類など）を用いる場合、基質を反応溶媒として利用すると、酸化反応後は、残存する基質を水性溶媒に対する分液溶媒として使用できる。

【0063】

前記脂肪族炭化水素類には、例えば、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカンなどの炭素数5～15の脂肪族炭化水素などが挙げられる。好ましい脂肪族炭化水素類には、炭素数5～12（特に炭素数6～10）の炭化水素などが含まれる。脂環式炭化水素類には、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの炭素数5～15の脂環式炭化水素などが挙げられる。好ましい脂環式炭化水素類には、炭素数5～12の脂環式炭化水素などが含まれる。芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、（*o*-, *m*-, *p*-）キシレン、*p*-*tert*-ブチルトルエンなどの炭素数6～12の芳香族炭化水素などが挙げられる。ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロジフルオロメタン（

フレオン)、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロプロパン、ジクロロペンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどが挙げられる。

【0064】

アルコール類には前記炭化水素類のアルコール誘導体が含まれ、例えば、脂肪族アルコール類、脂環式アルコール類又は芳香族アルコール類などが挙げられる。脂肪族アルコール類としては、例えば、ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、メチルヘキサノール、エチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどの炭素数4～15の脂肪族一価アルコールなどが挙げられる。脂環式アルコール類には、例えば、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノールなどの炭素数5～15の脂環式アルコールなどが含まれる。芳香族アルコール類としては、例えば、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの炭素数6～12の芳香族アルコールなどが例示される。

【0065】

ケトン類として、前記炭化水素類のケトン誘導体が含まれ、例えば、鎖状ケトン類、環状ケトン類などが挙げられる。鎖状ケトン類には、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの炭素数4～15の脂肪族ケトンなどが含まれる。また、環状ケトン類には、例えば、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノンなどの炭素数5～15程度の環状ケトンなどが例示される。

【0066】

エステル類として、炭素数3～20のエステル化合物、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸アミル、吉草酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、オクタン酸エチル、デカン酸エチルなどの C_{2-10} 脂肪族カルボン酸- C_{1-10} アルキルエステル；酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロオクチルなどの C_{2-4} 脂肪族カルボン酸- C_{5-1}

シクロアルキルエステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニルなどのアリー
ルエステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメ
チル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどの C_{7-12} 芳香族カルボン酸- C_{1-10}
アルキルエステルなどのエステル化合物などが挙げられる。

ニトロ化合物として、炭素数2～10のニトロ化合物、例えば、ニトロエタン
、ニトロプロパン、ニトロペンタンなどの脂肪族ニトロ化合物；ニトロベンゼン
、ジニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレンなどの芳香族ニトロ化
合物などが挙げられる。

【0067】

ニトリル類としては、炭素数7～12のニトリル類、例えば、ベンゾニトリル
などの C_{7-12} 芳香族ニトリル類などが挙げられる。

エーテル類には、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブ
ロピルエーテル、ジブチルエーテル、 t -ブチルメチルエーテル、アニソールな
どの鎖状エーテル類などが含まれる。

【0068】

好ましい非水溶性溶媒には、例えば、炭化水素類、ケトン類、エステル類、ニ
トリル類、エーテル類などが含まれる。なかでも、炭素数5～15の炭化水素類
(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなど)、炭素数4～15のケト
ン類(例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、炭素数3～20
のエステル化合物(例えば、酢酸エチル、酢酸フェニル、安息香酸メチルなど)
、炭素数7～12のニトリル類(例えば、ベンゾニトリルなど)、炭素数4～1
2のエーテル類などが好ましい。

【0069】

〔抽出操作〕

抽出は、反応後の反応混合液又はその処理物(例えば、濃縮、濾過、抽出、蒸
留、晶析等の処理を経た混合物)に、前記水性溶媒と非水溶性溶媒とを加え、必
要に応じて加熱等による加水分解処理を施した後、攪拌等により混合し、分液さ
せることにより行うことができる。なお、加水分解処理を施す場合には、該加水
分解処理後に非水溶性溶媒を添加してもよい。

【0070】

反応生成物がカルボン酸等の酸性化合物を含む場合、抽出に塩基を含有する水性溶媒を用いると、反応生成物と触媒（例えば、式（1）において R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成しているイミド化合物など）及び／又は変質触媒又はそれらの加水分解生成物との分離が悪くなりやすい。このような場合、反応生成物であるカルボン酸等の酸性化合物を適宜な方法（例えば、晶析、蒸留など）で回収した後に、他の反応生成物と触媒及び／又は変質触媒又はそれらの加水分解生成物とを分離してもよい。

【0071】

親水性溶媒と疎水性溶媒との割合は、反応生成物とイミド化合物触媒やその変質体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、前者／後者（重量比）＝0.01／1～10／1、好ましくは0.05／1～5／1、さらに好ましくは、0.1／1～3／1程度であり、通常、0.2／1～2／1程度である。

【0072】

抽出はバッチ式、連続式等の何れの方法でもよく、必要に応じて多段で行ってもよい。親水性溶媒と疎水性溶媒とを用いて反応混合物を抽出する回数は、酸化反応生成物と酸化触媒の種類に応じて適宜に選択でき、例えば1～5回程度、通常1～3回程度である。

【0073】

抽出系のpHは、反応生成物の種類、イミド化合物触媒や変質触媒の種類により広い範囲で適宜選択でき、例えば5～10程度、好ましくは6～8程度である。触媒又は変質触媒を塩の形（加水分解生成物を含む）で回収する場合には、pHは10を超えていてもよい。

【0074】

水性溶媒として塩基を含有する溶媒を用いる場合、該塩基の量は、反応に使用したイミド化合物触媒1当量に対して、例えば1当量以上（例えば、1～20当量）、好ましくは1～10当量、さらに好ましくは1～5当量程度である。

【0075】

本発明において、抽出に際しては加温してもよく、抽出温度は、例えば0～2

00℃、好ましくは5～150℃程度、さらに好ましくは10～130℃程度であり、通常15～100℃程度の温度で抽出する場合が多い。特に、塩基を含有する水性溶媒を用いて加水分解処理を行う場合には、加水分解を円滑に進行させるため、加温下で抽出操作を行うのが好ましい。この場合、分液は温度を低下させた後に行ってもよい。また、必要に応じて、抽出効率を高めるため、剪断力を作用させてもよく、常圧又は加圧下で抽出してもよい。

【0076】

この抽出操作により、疎水性基を有する反応生成物は疎水性有機溶媒層に、イミド化合物触媒及び／又は変質触媒は水性溶媒層にそれぞれ移行し、反応生成物と触媒及び／又は変質触媒とを分離できる。なお、未反応原料（基質）や助触媒は、それぞれの特性に応じて疎水性有機溶媒層又は水性溶媒層に分配される。各層に移行した触媒、反応生成物、未反応原料、助触媒などは、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどや、これらを組み合わせた方法により回収することができる。

【0077】

イミド化合物触媒又はその塩は水性溶媒層より回収し（塩の場合には遊離化して）、反応系に循環又は再利用できる。また、水性溶媒層に移行した変質触媒若しくはその塩は、必要に応じて酸やアルカリによる加水分解、閉環反応、開環反応、遊離化等を行った後、ヒドロキシルアミンや酸と反応させることにより式（1）で表されるイミド化合物に変換できる。また、水性溶媒層に移行した前記式（4）で表されるジカルボン酸の塩は、必要に応じて遊離化した後、ヒドロキシルアミンと反応させることにより式（1）で表されるイミド化合物に変換可能である。こうして再生されたイミド化合物は反応系に循環、再利用できる。また、前記抽出操作により、助触媒を分離、回収し、これを反応系に循環、再利用してもよい。

【0078】

なお、前記特開平10-114702号公報には変質触媒について記載がないが、該公報に記載の方法は変質触媒が存在する場合にも適用でき、例えば、反応生成物がアジピン酸などの極性の極めて高い化合物である場合には、抽出に用い

る溶媒を適宜選択することにより、反応生成物を水性溶媒層に、イミド化合物触媒及び／又は変質触媒を非水溶性溶媒層に分配させることが可能である。

【0079】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、一般式(1)で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物から反応生成物と前記触媒及び／又は変質触媒とを分離するに際し、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用いて抽出するので、両者を効率よく分離できる。また、高温加熱を特に必要とせず、温和な条件下、簡単な操作で反応生成物と触媒とを分離できる。そのため、反応生成物が高沸点の化合物であっても、分離工程において触媒を分解させることなく分離でき、回収した触媒を再利用することができる。

【0080】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0081】

実施例1

p-tert-ブチルトルエン 33 g (0.22 mol)、p-tert-ブチル安息香酸 4.3 g (24.3 mmol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド 2.8 g (17.5 mmol)、N-ヒドロキシマレインイミド 0.2 g (1.77 mmol)、マレインイミド 0.15 g (1.54 mmol)、無水マレイン酸 0.1 g (1.02 mmol) からなる酸化反応混合液に、水 (30 ml) を加え、完全混合の後静置して、分液した。さらにその有機層に水 (30 ml) を加え完全混合の後、分液した。得られた水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、p-tert-ブチル安息香酸の有機層への回収率は93%、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は87%、N-ヒドロキシマレインイミドの水層への抽出率は82%、マレインイミドの水層への抽出率は68%、無水マレイン酸の水層への抽出率は95%という結果

が得られた。

【0082】

実施例2

p-tert-ブチルトルエン3kg (20.2mol)、N-ヒドロキシフタルイミド66.03g (0.405mol)、酢酸2.5kgの混合液を、酸素雰囲気下、温度80℃、圧力20kgf/cm² (1.96MPa) で2.5時間反応させて、p-tert-ブチルベンジルアルコール50.8g (0.309mol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド206.8g (1.275mol)、p-tert-ブチル安息香酸1121.9g (6.295mol)、N-ヒドロキシフタルイミド12.2g (0.075mol)、フタルイミド22.0g (0.150mol) 及び無水フタル酸8.5g (0.057mol) を含む反応混合液を得た。この反応混合液に2600mlの水を加え、1時間完全混合の後1時間静置し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、p-tert-ブチルベンジルアルコールの有機層への回収率は75%、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は97%、p-tert-ブチル安息香酸の有機層への回収率は96%であった。また、N-ヒドロキシフタルイミドの水層への抽出率(反応混合液中に含まれるN-ヒドロキシフタルイミドの量を基準)は80%、フタルイミドの水層への抽出率(反応混合液中に含まれるフタルイミドの量を基準)は90%、無水フタル酸の水層への抽出率(反応混合液中に含まれる無水フタル酸の量を基準)は59%であった。

【0083】

実施例3

フルオレン166g (1mol)、N-ヒドロキシフタルイミド16g (0.1mol)、酢酸1000mlの混合液を、酸素雰囲気下、100℃で10時間反応させたところ、フルオレノン144g (収率80%) を含む混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ジブチルエーテルを1000ml、0.4N水酸化ナトリウム水溶液を1000ml加えた。97℃で1時間攪拌した後、水層と有機層に分液させた。得られた有機層に、さらに水酸化ナトリウム

水溶液を加え、97℃で完全混合し、水層と有機層に分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、フルオレノンの有機層への抽出率は98%、酸化触媒及び／又は変質酸化触媒（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応に使用したN-ヒドロキシフタルイミド基準）は80%であった。

【0084】

実施例4

ジフェニルメタン168g (1mol)、N-ヒドロキシフタルイミド16g (0.1mol)、酢酸1000mlの混合溶液を、酸素雰囲気下、100℃で20時間反応させたところ、ベンゾフェノン146g (収率80%)を含む混合液が得られた。この反応混合液から酢酸を留去した後、ジブチルエーテルを1000ml、0.4N水酸化ナトリウム水溶液を1000ml加えた。97℃で1時間攪拌した後、水層と有機層に分液させた。得られた有機層に、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え、97℃で完全混合し、水層と有機層に分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、ベンゾフェノンの有機層への抽出率は89%、酸化触媒及び／又は変質酸化触媒（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応に使用したN-ヒドロキシフタルイミド基準）は83%であった。

【0085】

実施例5

シクロヘキサン1500g (17.82mol)、N-ヒドロキシフタルイミド3.16g (0.019mol)、酢酸コバルト0.045g (0.18mmol)の混合液を、酸素雰囲気下、温度16.0℃、圧力40kgf/cm² (3.92MPa)で2時間反応させたところ、シクロヘキサン1334g (15.84mol)、シクロヘキサノール83.89g (0.84mol)、シクロヘキサノン59.47g (0.61mol)、フタルイミド1.77g (0.012mmol)、N-シクロヘキシルオキシフタルイミド1.30g (0.005mol)を含む混合液が得られた。この反応混合液よりシクロヘキサンを留去した後、2Nの水酸化ナトリウム水溶液(30ml)を加え、97℃において1時

間完全混合の後、1時間静置し、水層と有機層とに分液させた。水層と有機層とをガスクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィーにより分析した結果、シクロヘキサノールの有機層への回収率は85%、シクロヘキサノンの有機層への回収率は90%、フタルイミド（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応混合液中のフタルイミド基準）は89%、N-シクロヘキシルオキシフタルイミド（フタル酸ナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率（反応混合液中のN-シクロヘキシルオキシフタルイミド基準）は90%であった

【0086】

実施例6

p-tert-ブチルトルエン300g (2.02mol)、N-ヒドロキシフタルイミド6.60g (0.04mol)、酢酸コバルト0.10g (0.0004mol)、酢酸293.3g (4.88mol)の混合液を、酸素雰囲気下、温度80℃、圧力20kgf/cm² (1.96MPa)で3時間反応させたところ、p-tert-ブチルトルエン162.5g (1.09mol)、p-tert-ブチル安息香酸106.2g (0.59mol)、p-tert-ブチルベンズアルデヒド17.7g (0.11mol)、N-ヒドロキシフタルイミド0.26g (1.62mmol)、フタルイミド3.98g (27.1mmol)を含む混合液が得られた。この混合溶液から濃縮装置を用いて酢酸を留去し、析出したp-tert-ブチル安息香酸をろ過により回収した。ろ液に0.1Nの水酸化ナトリウム溶液（150ml）を加え、完全混合の後静置して、分液した。水層と有機層をそれぞれガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析した結果、p-tert-ブチルベンズアルデヒドの有機層への回収率は91%、N-ヒドロキシフタルイミド（N-ヒドロキシフタルイミドナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率は97%（反応混合液中のN-ヒドロキシフタルイミド基準）、フタルイミド（フタルイミドナトリウム塩へ転化）の水層への抽出率は93%（反応混合液中のフタルイミド基準）という結果が得られた。

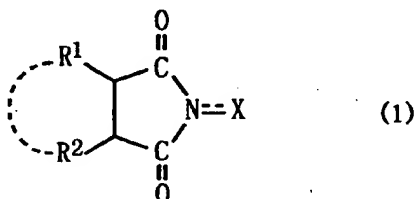
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒とし炭化水素類などを基質として用いた反応混合物から、反応生成物と触媒及び／又は該触媒の変質体とを簡単な操作で分離できる方法を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるイミド化合物触媒の存在下で反応して得られる反応混合物から、反応生成物と前記イミド化合物触媒又はその変質体とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能な非水溶性溶媒とを用い、反応生成物を非水溶性溶媒層に、イミド化合物触媒又はその変質体を水性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法。

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基などを示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

【選択図】 なし

特2000-102796

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社